

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-097669

(43)Date of publication of application : 23.04.1991

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01B 3/12

(21)Application number : 01-234388

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1989

(72)Inventor : YAMADA MASAYUKI
ICHIKAWA HIROAKI
MORIMOTO MASASHI
NAITO YASUYUKI
TAKAKI HIROSHI
BANDAI HARUFUMI
SAKABE YUKIO

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the composition high in permittivity and low in dielectric loss by adding the oxide of a rare-earth element and a specified vitreous component to the main component consisting of SrTiO₃, PbTiO₃, CaTiO₃, Bi₂O₃, TiO₂ and SnO₂.

CONSTITUTION: Prom 0.1 to 5 pts.wt. of (B) the oxides of the rare-earth elements expressed in terms of Re₂O₃ (Re is Nd, La, Ce, Pr and Sm) and 0.2-15wt.% of (C) the vitreous component are added to 100 pts.wt. of (A) the main component contg., by weight, 20-50% SrTiO₃, 8-37.6% PbTiO₃, 3.2-33.9% CaTiO₃, 4.4-35.2% Bi₂O₃, 2.5-13.6% TiO₂ and 0.2-12% SnO₂ to produce a dielectric porcelain composition. The C component contains, by mols, 10-45% Li₂O, 5-40% BaO, MgO, CaO or SrO, 0.2-10% Al₂O₃, 30-70% of the total of at least 2 kinds among SiO₂, MnO₂ and TiO₂ (where $\geq 15\%$ SiO₂ contained) and 1-35% CuO.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 3 - 9 7 6 6 9

(43) 公開日 平成3年(1991)4月23日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 4 B	35/46			
H O 1 B	3/12	3 1 8		

審査請求 *

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平1-234388

(22) 出願日 平成1年(1989)9月7日

(71) 出願人 999999999
株式会社村田製作所

*
(72) 発明者 *
*

(54) 【発明の名称】誘電体磁器組成物

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

SrTiO_3 が20.0～50.0重量%、 PbTiO_3 が8.0～37.6重量%、 CaTiO_3 が3.2～33.9重量%、 Bi_2O_3 が4.4～35.2重量%、 TiO_2 が2.5～13.6重量%、および SnO_2 が0.2～12.0重量%からなる主成分100重量部に、

副成分として希土類酸化物を Re_2O_3 （ただし、 Re はNd, La, Ce, Pr, Smの中から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素）に換算して0.1～105.0重量部、および

ガラス成分を0.2～15重量%添加してなり、かつ、前記ガラス成分は

Li_2O を10～45モル%、

BaO , MgO , CaO および SrO のうち少なくとも1種を5～40モル%、

Al_2O_3 を0.2～10モル%、

SiO_2 , MnO_2 および TiO_2 のうち少なくとも2種を合わせて30～70モル%（ただし、 SiO_2 は15モル%以上含まれる）、および

20

CuO を1～35モル%含む、誘電体磁器組成物。

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-97669

⑫ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月23日

C 04 B 35/46

E

7412-4G

H 01 B 3/12

3 1 8

H

7412-4G

G

9059-5G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 誘電体磁器組成物

⑮ 特 願 平1-234388

⑯ 出 願 平1(1989)9月7日

⑰ 発 明 者 山 田 昌 幸 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑰ 発 明 者 市 川 裕 章 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑰ 発 明 者 森 本 正 士 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑰ 発 明 者 内 藤 康 行 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑱ 出 願 人 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神2丁目26番10号

⑲ 代 理 人 弁理士 岡田 全啓

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

誘電体磁器組成物

2. 特許請求の範囲

SrTiO₃ が20.0～50.0重量%、PbTiO₃ が8.0～37.6重量%、CaTiO₃ が3.2～33.9重量%、Bi₂O₃ が4.4～35.2重量%、TiO₂ が2.5～13.6重量%、およびSnO₂ が0.2～12.0重量%からなる主

成分100重量部に、

副成分として希土類酸化物をRe₂O₃ (ただし、ReはNd, La, Ce, Pr, Smの中から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素) に換算して0.1～5.0重量部、および

ガラス成分を0.2～15重量%添加してなり、かつ、

前記ガラス成分は

Li₂Oを10～45モル%、

BaO, MgO, CaOおよびSrOのうち

少なくとも1種を5～40モル%、

Al₂O₃ を0.2～10モル%、SiO₂, MnO₂ およびTiO₂ のうち少なくとも2種を合わせて30～70モル% (ただし、SiO₂ は15モル%以上含まれる)、および

CuOを1～35モル%含む、誘電体磁器組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は誘電体磁器組成物に関し、特に高誘電率系の誘電体磁器組成物に関する。

(従来技術)

従来、高誘電率系の誘電体磁器組成物としては、BaTiO₃系磁器組成物が広く実用化されている。また、SrTiO₃-PbTiO₃-Bi₂O₃-TiO₂系磁器組成物や、SrTiO₃-PbTiO₃-Bi₂O₃-TiO₂-CaTiO₃系磁器組成物が実用化されている。

特開平3-97669(2)

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、BaTiO₃系磁器組成物は、歪率が大きく、10～50Vrms/mmを印加すると第3次高調波歪として-50～-75dBの値しか得られないという欠点を有していた。

また、SrTiO₃、PbTiO₃、Bi₂O₃、TiO₂などを基本成分とする磁器組成物は、BaTiO₃系磁器組成物に比べて、第3次高調波歪の値は小さいが、他のコンデンサ(たとえばフィルムコンデンサやアルミ電解コンデンサ)と比べると、歪率の交流電圧依存性が大きく、また、誘電特性を得るための焼成温度が1300～1350℃と高いため、たとえば、積層コンデンサを作成する場合には、その内部電極として高融点を有する白金などの高価な貴金属を使用しなければならなかった。

それゆえに、この発明の主たる目的は、誘電率が500以上と大きく、1kHzにおける誘電損失が0.5%以下と小さく、歪率が小さく、温度変化による誘電率の変化率が小さく、焼成温度が

1200℃以下と低い、誘電体磁器組成物を提供することである。

(課題を解決するための手段)

この発明は、SrTiO₃が20.0～50.0重量%と、PbTiO₃が8.0～37.6重量%と、CaTiO₃が3.2～33.9重量%と、Bi₂O₃が4.4～35.2重量%と、TiO₂が2.5～13.6重量%と、SnO₂が0.2～12.0重量%とからなる主成分100重量部に、副成分として希土類酸化物をRe₂O₃(ただし、ReはNd、La、Ce、Pr、Smの中から選ばれる少なくとも1種以上の希土類元素)に換算して0.1～5.0重量部、およびガラス成分を0.2～15重量%添加してなり、かつ、ガラス成分はLi₂Oを10～45モル%、BaO、MgO、CaOおよびSrOのうち少なくとも1種を5～40モル%、Al₂O₃を0.2～10モル%、SiO₂、MnO₂およびTiO₂のうち少なくとも2種を合わせて30～70モル%(ただし、SiO₂は15モル%以上含ま

れる)、およびCuOを1～35モル%含む、誘電体磁器組成物である。

(発明の効果)

この発明によれば、誘電率が500以上で1kHzの誘電損失が0.5%以下の値を示し、歪率が優秀で温度変化による誘電率の変化率が小さい。また、この誘電体磁器組成物は1200℃以下と従来と比べて低い温度で焼成可能である。

この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなろう。

(実施例)

主成分の原料として、SrCO₃、Pb₂O₃、CaCO₃、Bi₂O₃、TiO₂、SnO₂、Nd₂O₃、Sm₂O₃、La₂O₃、CeO₂およびPr₂O₃を別表1の組成になるように秤量し混合した。この混合物をアルミナボールとともにポリエチレンボットに入れ16時間湿式混合し粉砕した。この粉砕物を脱水乾燥した後、ジルコニア質の匣に入れ、950℃で2時間仮焼し

た。この仮焼物100重量部に対して、別表2に示した組成のガラス成分を、別表1に示した重量%だけ添加し、さらにバインダを加えてポリエチレンボットで16時間湿式混合した。この混合物を蒸発乾燥し整粒した後、加圧して直径10mm、厚さ1.2mmの円板に成形した。この成形物を940～1240℃で2時間焼成し、得られた磁器の両面に銀ペーストを塗布し、800℃で焼き付けて電極を形成して試料とした。

このようにして得た各試料の特性を、次のような条件や測定方法によって測定し、別表3にその結果を示した。

- (1) 焼成温度
- (2) 誘電率: 1kHz、1V、温度20℃の条件。
- (3) 誘電損失: 1kHz、1V、温度20℃の条件での損失係数tanδの値。
- (4) 歪率: 100Vrms/mmおよび200Vrms/mmの交流電圧(10kHz)を印加したときの第3次高調波歪の値。

特開平3-97669(3)

④ 温度特性: +20℃の誘電率を基準にした
-25℃~+85℃の誘電率の変化率の最
大値。

なお、別表1ないし別表3中で、*印を付した
ものは、この発明の範囲外のものであり、それ以
外のものはこの発明の範囲内のものである。

別表1ないし別表3から明らかなように、この
発明の組成の限定理由は次の通りである。

(1) SrTiO_3 の添加が20重量%未満では、
誘電損失が1.5%を超えかつ歪率が大きくなる
ので好ましくない(試料番号6参照)。また、 SrTiO_3 の添加が50重量%を超えると誘電率
が500未満になるとともに誘電率の温度変化率
が大きくなり好ましくない(試料番号7参照)。

(2) PbTiO_3 の添加が8重量%未満では、
誘電率が500未満となり好ましくない(試料番
号8参照)。また、 PbTiO_3 の添加が37.
6重量%を超えると誘電損失が1.5%を超えか
つ歪率が大きくなるので好ましくない(試料番号
9参照)。

料番号17参照)。

(7) Re_2O_7 の添加が0.1重量%未満では、
誘電損失が1.5%を超えるので好ましくない(試
料番号18参照)。また、 Re_2O_7 の添加が5
重量%を超えると誘電率が500未満となり好
ましくない(試料番号19参照)。

(8) ガラス成分の添加が主成分に対して0.2
重量%未満では、焼結温度が高くなるので好ま
しくない(試料番号20参照)。また、ガラス成分
の添加が主成分に対して15重量%を超えると焼
結体が多孔質となりかつ誘電率が500未満とな
り好ましくない(試料番号21参照)。

(9) 添加するガラス成分中の Li_2O が10モ
ル%未満では、焼結温度が高くなるので好まし
くない(試料番号22参照)。また、 Li_2O が4
5.5モル%を超えると、ガラス成分の熔融温度が8
00で未満となり、ガラス成分が焼結助剤として
の役割を果たせないとともに誘電損失が1.5%
を超えるので好ましくない(試料番号23参照)。

(10) 添加するガラス成分中に、 BaO 、 MgO

(3) CaTiO_3 の添加が3.2重量%未満で
は、誘電損失が1.5%を超えるので好ましくな
い(試料番号10参照)。また、 CaTiO_3 が33.
9重量%を超えると誘電率が500未満とな
り好ましくない(試料番号11参照)。

(4) Bi_2O_3 の添加が4.4重量%未満では、
誘電率が500未満となり好ましくない(試料番
号12参照)。また、 Bi_2O_3 の添加が35.
2重量%を超えると誘電損失が1.5%を超える
ので好ましくない(試料番号13参照)。

(5) Tl_2O_3 の添加が2.5重量%未満では、
誘電率が500未満となり好ましくない(試料番
号14参照)。また、 Tl_2O_3 の添加が13.6
重量%を超えると誘電損失が1.5%を超えるの
で好ましくない(試料番号15参照)。

(6) SnO_2 の添加が0.2重量%未満では、
誘電損失が1.5%を超えるとともに歪率が大き
くなるので好ましくない(試料番号16参照)。
また、 SnO_2 の添加が12重量%を超えると誘
電損失が1.5%を超えるので好ましくない(試

料番号17参照)。
、 CaO および SrO のうち少なくとも1種が含
まれる場合、これらが5モル%未満あるいは40
モル%を超えると焼結温度が高くなるので好ま
しくない(試料番号24および試料番号25参照)。

(11) 添加するガラス成分中の SiO_2 、 MnO
および Tl_2O_3 が合わせて30モル%未満かつ7
0モル%を超える場合、 SiO_2 単独で15モル
%未満の場合、または、 Tl_2O_3 あるいは MnO
が含まれない場合には、焼結温度が高くなるの
で好ましくない(試料番号26、試料番号27、
試料番号28および試料番号29参照)。

(12) ガラス成分中に CuO を添加すると、誘電
損失および温度特性を減少させることができる。
しかし、 CuO の添加が1モル%未満では、誘電
損失が1.5%を超えるので好ましくない(試料
番号30参照)。また、 CuO の添加が35モル
%を超えると、データとしては示さなかったが絶
縁抵抗が小さくなるので好ましくない。

(13) 添加するガラス成分中の Al_2O_3 が0.
2モル%未満の場合、または、これが10モル%

特開平3-97669(4)

を超える場合には、焼結温度が高くなるので好ましくない(試料番号31および試料番号32参照)。

特許出願人 株式会社 村田製作所
代理人 弁理士 岡田 全 啓

表 1

*印はこの表の範囲外

試料 番号	主 成 分 (重量%)			副 成 分 (重量%)			ガラス成分	
	SiO ₂	PbTiO ₃	PbTiO ₃	CaTiO ₃	Bi ₂ O ₃	TiO ₂	SnO ₂	組成番号
1	34.7	21.6	5.2	25.4	8.3	4.8	Be-Md	A
2	37.2	15.2	12.3	19.6	6.4	9.3	Be-La	B
3	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-Ce	C
4	38.1	14.9	14.0	21.1	7.4	4.5	Be-Pr	A
5	35.0	18.9	16.5	16.5	6.0	7.1	Be-Sr	B
6*	18.2	35.2	18.3	15.2	6.8	6.3	Be-Md	A
7*	33.1	6.2	10.5	17.0	8.4	2.8	Be-La	A
8*	47.3	5.8	5.2	25.6	9.8	6.3	Be-Sr	A
9*	24.0	40.3	8.2	12.4	8.4	6.7	Be-Md	0.5 A
10*	25.2	25.2	3.0	32.4	8.2	6.0	Be-Ce	1.0 A
11*	24.5	12.5	35.0	13.7	12.3	2.0	Be-Pr	4.0 A
12*	46.3	25.4	10.3	3.5	10.5	2.0	Be-Sr	2.5 B
13*	23.0	13.2	8.4	38.0	11.8	4.6	Be-Md	4.0 B
14*	43.4	17.4	15.3	20.2	1.5	2.2	Be-Pr	3.0 C
15*	23.1	22.0	6.2	30.4	15.2	3.1	Be-La	0.5 C
16*	22.0	36.3	8.4	25.1	11.2	0	Be-Md	1.0 C
17*	23.9	13.5	6.5	22.1	13.0	15.0	Be-Sr	2.0 C
18*	22.4	32.2	6.6	27.3	10.1	0.4	—	0 B
19*	43.2	9.3	16.6	17.2	7.3	6.4	Be-La	8.0 B
20*	34.7	21.6	5.2	25.4	8.3	4.8	Be-Ce	1.0 —
21*	37.2	15.2	12.3	19.6	6.4	9.3	Be-Md	3.0 B
22*	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-La	2.0 D
23*	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-Sr	5.0 E
24*	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-Pr	1.0 F
25*	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-Ce	0.5 G
26*	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-Md	0.5 H
27*	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-La	2.0 I
28*	41.2	16.5	18.2	10.2	12.4	1.5	Be-Sr	1.0 J
29*	35.2	24.4	5.7	28.2	4.2	2.3	Be-Ce	3.0 K
30*	35.2	24.4	5.7	28.2	4.2	2.3	Be-La	1.0 L
31*	35.2	24.4	5.7	28.2	4.2	2.3	Be-Ce	2.5 M
32*	35.2	24.4	5.7	28.2	4.2	2.3	Be-Md	1.5 N

特開平3-97669(5)

表 2

*印はこの発明の範囲外

組成 番号	ガラス成分組成 (モル%)									
	Li ₂ O	BaO	K ₂ O	CaO	SrO	SiO ₂	BaO ₂	TiO ₂	CoO	Al ₂ O ₃
A	27	6	0	5	5	45	3	4	3	2
B	27	6	0	0	5	47	2	3	2	8
C	27	4	3	4	4	44	3	4	3	4
D*	9	7	2	7	7	54	1	6	2	5
E*	46	4	1	4	4	30	2	3	3	3
F*	30	0	0	0	4	55	2	3	3	3
G*	15	10	10	10	15	34	1	2	1	2
H*	42	4	6	6	6	25	1	3	3	4
I*	15	2	0	0	4	65	3	4	3	4
J*	32	5	5	6	6	13	12	14	3	4
K*	39	7	2	7	7	34	0	0	1	3
L*	30	8	2	8	8	32	1	6	0	5
M*	28	6	3	6	6	42	2	4	3	0
N*	24	5	3	5	5	41	1	2	2	12

表 3

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	結晶温度 (°C)	比較電圧	誘電損失 (%)	音 量 (dB)		静電容量の温度変化率 (%) 変化率最大値
				100 V _{rms} /m	200 V _{rms} /m	
1	1140	1410	0.35	- 88	- 76	- 10
2	1160	1280	0.28	- 94	- 83	- 8
3	1120	1240	0.25	- 92	- 81	- 11
4	1160	1470	0.36	- 84	- 75	- 11
5	1140	1360	0.32	- 88	- 79	- 12
6*	950	1550	2.73	- 55	- 48	- 20
7*	1140	320	0.48	- 92	- 78	- 30
8*	1080	240	0.27	- 96	- 81	- 22
9*	940	2320	3.20	- 52	- 46	- 21
10*	1140	1610	1.71	- 79	- 70	- 17
11*	1120	420	0.35	- 85	- 73	- 25
12*	1180	450	0.80	- 87	- 76	- 24
13*	980	1470	2.12	- 79	- 69	- 12
14*	1140	440	1.46	- 81	- 70	- 13
15*	1120	1000	1.61	- 82	- 74	- 8
16*	1100	1820	1.85	- 57	- 50	- 26
17*	1160	1010	2.21	- 84	- 72	- 14
18*	1080	2020	1.86	- 62	- 53	- 18
19*	1120	430	1.48	- 86	- 75	- 23
20*	1240	1700	0.43	- 84	- 71	- 9
21*	940	380	0.88	- 77	- 69	- 14
22*	1220	1830	0.52	- 83	- 74	- 12
23*	1040	570	1.73	- 85	- 75	- 11
24*	1220	1660	0.61	- 86	- 76	- 13
25*	1220	1580	0.52	- 87	- 76	- 13
26*	1240	1720	0.46	- 85	- 76	- 12
27*	1260	1380	0.62	- 86	- 75	- 14
28*	1240	1420	0.55	- 85	- 76	- 13
29*	1220	1030	0.38	- 87	- 77	- 10
30*	1160	1100	1.71	- 86	- 76	- 16
31*	1220	1080	0.67	- 84	- 68	- 13
32*	1240	1050	0.42	- 82	- 74	- 14

特開平3-97669(6)

第1頁の続き

②発明者	鷹木	洋	京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内
②発明者	萬代	治文	京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内
②発明者	坂部	行雄	京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内